Beiträge
zur Kenntnis einiger Derivate
der symmetrischen
Dinitrodiphenylamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Otto Baur
aus Adenau.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1895.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, und Herrn Professor Nietzki für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie für den bewährten Rat, den er mir bei der Ausführung derselben in reichlichem Maasse erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

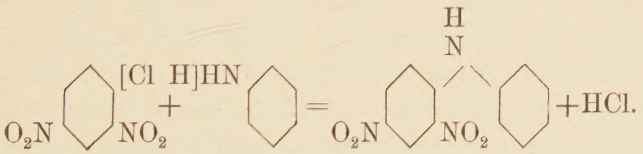
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0186

Einleitung.

Im Jahre 1870 stellte C. Clemm[1]) durch Erwärmen von Bromdinitrobenzol ($Br : No_2 : No_2 = 1 : 2 : 4$) mit Anilin und später Willgerodt[2]) durch Einwirkung von alkoholischer Anilinlösung auf Dinitrochlorbenzol ($Cl : No_2 : No_2 = 1 : 2 : 4$) das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin dar.

Hierbei ging die Bildung des Dinitrodiphenylamins in der Weise vor sich, dass unter Austritt von Salzsäure das Dinitrochlorbenzol in das Anilin eingreift, wie dies nachstehende Gleichung veranschaulichen möge.



Acht Jahre später gelang es O. N. Witt[3]) Nitrodiphenylamine darzustellen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure auf Diphenylamin, und zwar gelangte er, je nach dem Verhältnisse der Salpetersäure, wobei entweder Alkohol oder Eisessig als

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. III. 128.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX. 977.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 758.

Lösungsmittel angewandt wurde, zu Mono- oder Dinitrodiphenylaminen beziehungsweise deren Nitrosaminen. Nachdem so durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure auf Diphenylamin in alkoholischer Lösung Mononitrodiphenylamin dargestellt worden war, erhielt O. N. Witt auch ein Gemenge der symmetrischen ortho- und para-Dinitrodiphenylamine, deren Nitrogruppen auf beide Benzolkerne verteilt waren. Es gelang ihm dies, indem er Diphenylamin in ein abgekühltes Gemisch von Eisessig, Salpetersäure, Alkohol und Amylnitrit eintrug. Es scheidet sich hierbei ein Gemisch der Nitrosamine der beiden Dinitrokörper ab, deren Nitrosogruppe sich durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure abspalten lässt. Zur Trennung der beiden Körper wurde das Gemisch in heissem Anilin gelöst, auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol fiel dann nach dem Erkalten fast reines ortho-Dinitrodiphenylamin in roten Krystallen aus, während das gelbe para-Dinitrodiphenylamin aus der Mutterlauge durch Abdestillieren des Alkohols und Anilins erhalten wurde. Während die Stellung der beiden Nitrogruppen in der para-Verbindung bekannt war, wusste man von den Nitrogruppen des Orthodinitrodiphenylamins bisheran nur, dass sie auf beide Kerne verteilt waren. Die Stellung dieser beiden Nitrogruppen festzustellen, war zunächst die Aufgabe vorliegender Arbeit. Ferner sollten partielle Reduktionsprodukte der symmetrischen Dinitrodiphenylamine dargestellt werden.

Bisheran sind schon eine Reihe von Amidodiphenylaminen dargestellt worden. Angeregt dadurch, dass R. Nietzki die Thatsache beobachtete, dass Anilinschwarz sich unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln in Paraphenylendiamin und Diamidodiphenyl-

amin zersetzt[1]) und O. N. Witt durch Reduktion von Tropaeolin 00, sowie Phenylamidobenzol[2]) Monoamidodiphenylamin erhielt, thaten beide Forscher sich zusammen, um direkt aus den auf vorhererwähnte Weise dargestellten Mono- und Dinitrodiphenylaminen Amidoderivate zu erhalten und diese mit den andern zu vergleichen.

Zunächst stellten sie das Monamidodiphenylamin dar, das sich durch die Schwerlöslichkeit seines schwefelsauren Salzes auszeichnet. Ferner stellten sie fest, dass das Reduktionsprodukt, welches sie aus dem symmetrischen para-Dinitrodiphenylamin mittels Essigsäure und Zinkstaub erhielten, dessen schwefelsaures Salz ebenfalls schwer löslich ist, vollständig identisch sei mit dem von R. Nietzki[3]) aus dem Anilinschwarz dargestellten. Ganz verschieden hiervon in seinen Eigenschaften ist das symmetrische ortho-Diamidodiphenylamin, diese Base ist ein Öl und bildet leicht lösliche Salze, die schwer krystallisieren und leicht zur Oxydation neigen. Um ein reines Derivat zu erhalten, stellten R. Nietzki und O. N. Witt ein Diacetylderivat dar. Beim Verseifen desselben mittels Salzsäure bemerkten sie die auffallende Thatsache, dass das verseifte Produkt ganz andere Eigenschaften zeigte, wie das salzsaure Salz des Diamidodiphenylamins, welches sie anfangs in Händen hatten. Während letzteres z. B. durch Oxydationsmittel leicht in einen roten Farbstoff übergeführt werden kann, ist dies bei dem Verseifungsprodukte nicht der Fall, auch liefert dieses mit Platinchlorid ein in schönen gelben

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 1098.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 756.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 1097.

Krystallen ausfallendes Doppelsalz, wogegen sich das salzsaure Diamidodiphenylamin mit Platinchlorid rot färbt. Als später die Thatsache bekannt wurde, dass sich bei Orthostellung unter Wasserabspaltung häufig Anhydrobasen bilden, lag die Vermutung nahe, dass dies in vorliegendem Falle auch geschehen sei, dies festzustellen, war eine weitere Aufgabe dieser Arbeit.

Es wurden dann später noch einige Amidodiphenylamine durch Reduktion der Condensationsprodukte aus Orthobromnitrobenzol mit Anilin[1]), aus Dinitrochlorbenzol mit Paraphenylendiamin[2]), ferner aus Trinitrodiaethylhydrochinon mit Dimethylparaphenylendiamin[3]), sowie aus Dinitrochlortoluol mit Dimethylparaphenylendiamin[4]) dargestellt, bei deren Oxydation man zu Azinen gelangte.

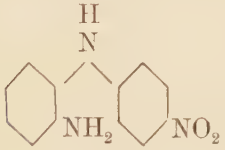
Schliesslich sei noch das Amidochlordiphenylamin erwähnt, welches Otto Ernst[5]) durch Reduktion des Condensationsproduktes von Nitrometachlornitrobenzol ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 5$) mit Anilin[6]) erhielt.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 1840.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 1852.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV. 3827.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV. 3008.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 3423.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX. 771.

Partielle Reduktion des Dinitrodiphenylamins.

Nitroamidodiphenylamin.



Bei der partiellen Reduktion des Dinitrodiphenylamins wurden sowohl nach der Methode von Beilstein und Kurbatow[1]) also auch nach der von R. Anschütz und F. Heusler[2]) Versuche gemacht. Nach ersterem Verfahren wurde in ein Gemisch von 25,0 Dinitrodiphenylamin 250,0 Alkohol und 25,0 Ammoniak Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die über dem Dinitrodiphenylamin stehende Flüssigkeit färbte sich nach einiger Zeit rotbraun und es konnte aus derselben mit Wasser das partielle Reduktionsprodukt in rotbraunen Flocken ausgefällt werden. Nach dem Abpressen wurde dasselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildete rotbraune, blauschimmernde Nadeln, die bei 144° schmelzen.

Die obenstehende Formel wurde durch die Analyse bestätigt.

---

1) Lieb. Annal. **176**. 44.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**. 2161.

I. Es lieferten 0,3153 gr. Subst. 0,7226 gr. Kohlensäure und 0,149 gr. Wasser.

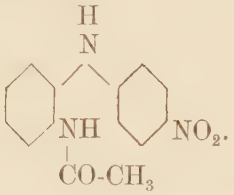
II. 0,2855 gr. Subst. gaben bei 16° und 743 mm. Druck 45,1 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{11}O_2N_3$	I.	II.
C = 62,88 %	62,50 %	—
H = 4,80 %	5,23 %	—
N = 18,34 %	—	18,27 %.

Die partielle Reduktion des Dinitrokörpers mit einer berechneten Menge Zinnchlorür lieferte ebenfalls ein Resultat. Es wurden 4,0 Dinitrodiphenylamin und 10,0 Zinnchlorür in einem heissen Gemische von Alkohol und Essigäther gelöst und in diese Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Erkalten und teilweisen Verdunsten der Mutterlauge krystallisierte das salzsaure Salz des Reduktionsproductes in gelben Krystallen aus. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure lieferte dasselbe ein Azimid vom Schmelzpunkte 239°, welches sich vollständig als identisch erwies mit dem später beschriebenen, welches aus dem mit Schwefelammonium dargestellten Reduktionsprodukte erhalten wurde. Es war also nach beiden Reduktionsmethoden dieselbe Nitrogruppe reduziert worden und zwar die in Orthostellung befindliche. Wiederum eine Abweichung von der Ansicht verschiedener Forscher, dass bei der Reduktion vermittels Zinnchlorür immer die von Schwefelammonium nicht angegriffene Nitrogruppe reduziert würde.

Nitroamidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid.

Acetylamidonitrodiphenylamin.



Beim Erhitzen von Nitroamidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid entstand ein Brei rotgelber Krystalle, welcher in Wasser gegossen und zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids eine Zeit lang gekocht und dann abgesaugt wurde. Der Körper bildete aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert rotgelbe Blättchen mit einem Schmelzpunkte von 178°.

Durch die Analyse wurde die Formel $C_{14}H_{13}O_3N_3$ bestätigt.

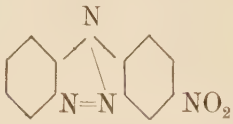
I. 0,1760 gr. Substanz lieferten 0,3986 gr. Kohlensäure und 0,0799 gr. Wasser.

II. 0,3068 gr. Substanz lieferten bei 17° und 744,5 mm. Druck 41,8 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{13}O_3N_3$	I.	II.
C = 61,99 %	61,76 %	—
H = 4,80 %	5,03 %	—
N = 15,50 %	—	15,72 %.

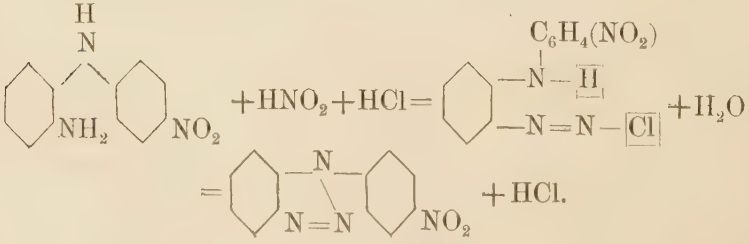
Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitroamidodiphenylamin.

Nitroazimidodiphenylamin.



15 gr. Nitroamidodiphenylamin wurden mit 17 gr. conc. Salzsäure angerieben, hierauf Wasser zugesetzt und dann allmälig unter Umrühren eine Lösung von 4,8 gr. Natriumnitrit in Wasser hinzugegeben. Nachdem alles eingetragen, ist die rotbraune Färbung des Gemisches verschwunden und das Azimid scheidet sich in gelblichen Flocken aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Eisessig in gelben goldglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkte 239° erhalten, die in Alkohol schwer löslich sind.

Der chemische Vorgang bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitroamidodiphenylamin ist wahrscheinlich folgender. Es entsteht zuerst eine Diazoverbindung, deren Chloratom sich aber direkt mit dem Wasserstoff der Imidgruppe als Salzsäure ausscheidet, während ihr Stickstoffatom mit dem der Diazogruppe in Bindung tritt, wie dies nachstehendes Schema veranschaulichen möge:



Die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommene Analyse bestätigte die Formel $C_{12}H_8O_2N_4$.

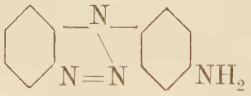
I. 0,1846 gr. Substanz lieferten 0,4050 gr. Kohlensäure und 0,0631 gr. Wasser.

II. 0,1925 gr. Substanz ergaben bei 17° und 738 mm. Druck 39,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 60,00 %	59,84 %	—
H = 3,33 %	3,79 %	—
N = 23,33 %	—	23,68 %.

Durch die Bildung dieses Azimids war der Beweis geliefert, dass die eine der beiden Nitrogruppen des Dinitrodiphenylamins in Orthostellung zur Imidgruppe steht.

Reduktion des Nitroazimidodiphenylamins zu Amidoazimidodiphenylamin.



In eine heisse Lösung von 100 gr. Zinnchlorür in 110 gr. conc. Salzsäure wurden bei Gegenwart von metallischem Zinn nach und nach 20 gr. mit Alkohol angeschlemmtes Nitroazimid eingetragen. Die Reduktion geht ziemlich schnell vor sich. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch ein kurze Zeit lang erhitzt und dann vom ungelösten Zinn abfiltrirt und Salzsäuregas eingeleitet; es fiel hierauf das Zinndoppelsalz in feinen weissen Nadeln aus, die abgepresst und in Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt und aus dem Filtrate, welches das salzsaure Salz des Amidoazimids enthielt, die Base mit Ammoniak abgeschieden. Dieselbe fiel in weissen Nädelchen aus und wurde, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in schönen weissen, stark diamantglänzenden Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 134,5°.

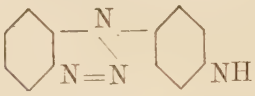
Die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommene Analyse bestätigte, dass sich obiger Körper gebildet hatte.

I. 0,1257 gr. Subst. ergaben 0,3152 gr. Kohlensäure und 0,0590 gr. Wasser.

II. 0,1148 gr. Substanz lieferten bei 734,7 mm Druck und 21° 27,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{10}N_4$	I.	II.
C = 68,57 %	68,34 %	—
H = 4,76 %	5,21 %	—
N = 26,67 %	—	26,80 %.

Acetylderivat des Amidoazimidodiphenylamins.



Durch Erhitzen des Amidoazimidodiphenylamins mit Essigsäureanhydrid wurde das Acetylprodukt desselben gewonnen. Die breiige Masse, welche sich hierbei bildet, wird in Wasser gegossen und durch Kochen von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit. Das Acetylprodukt fiel in weissen Flocken aus und wurde nach dem Absaugen durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in schönen weissen Nädelchen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 200° zeigten.

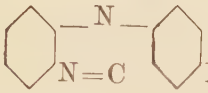
Bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen ergaben:

I. 0,1236 gr. Substanz 0,3013 gr. Kohlensäure und 0,0546 gr. Wasser.

II. 0,1561 gr. Substanz bei 19° und 737,3 mm. Druck 31 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{12}ON_4$	I.	II.
C = 66,67%	66,48%	—
H = 4,76%	4,90%	—
N = 22,22%	—	22,54%.

Aethenylderivat des salzsauren ortho-Diamidodiphenylamins.



Um zu dem schon im Jahre 1878 von R. Nietzki und O. N. Witt erhaltenen Verseifungsprodukte des Diacetylorthodiamidodiphenylamins zu gelangen, wurde zunächst das ortho-Dinitrodiphenylamin mittels Salzsäure und Eisenfeilen reduziert, da jedoch das so erhaltene salzsaure Salz (die Base ist ein Oel) wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser nur durch Eindampfen gewonnen werden konnte, färbte es sich durch Oxydation dunkelviolett. Es gelang auch nicht, dasselbe durch Umkrystallisieren zu reinigen. Es wurde deshalb zur Reduktion des Dinitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von metallischem Zinn geschritten.

In ein Gemisch von 100,0 Zinnchlorür und 110,0 conc. Salzsäure und etwas metallischem Zinn wurde der mit Alkohol angeschlemmte Dinitrokörper in kleinen Portionen eingetragen und die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach kurzer Zeit wurde die anfangs rote Flüssigkeit fast farblos. Nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Zinn wurde der Alkohol verdampft und Salzsäuregas eingeleitet, worauf das Zinndoppelsalz des Diamidodiphenylamins in schönen perlmutterglänzenden Krystallen ausfiel, die zur Entfernung des anhaftenden

Zinnchlorürs mit conc. Salzsäure ausgewaschen wurden. Das trockene Zinndoppelsalz wurde zur Darstellung des Acetylproduktes mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natron bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt, hierauf in Wasser gegossen und das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Abdampfen entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, abfiltrirt und in Alkohol gelöst, wobei das Zinnoxyd zurück blieb. Auf Zusatz von Wasser fiel das Diacetylprodukt als weisses Krystallmehl aus und konnte durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

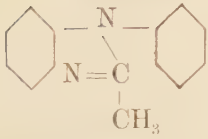
Dieses Diacetylprodukt wurde zur Verseifung in einer geschlossenen Röhre mit conc. Salzsäure auf 120—130° erhitzt, durch Eindampfen alsdann hieraus das salzsaure Salz des Verseifungsproduktes in weissen Krystallen erhalten, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich; es zeigte die schon in der Einleitung beschriebenen, schon früher von Nietzki und Witt beobachteten Eigenschaften; die Chlorbestimmung stimmte auf obige Formel mit 2 Mol. HCl.

0,1189 gr. Substanz lieferten 0,1131 gr. Chlorsilber.

Berechnet Cl=23,72 %; gefunden Cl=23,29 %.

Um reine Präparate zu weiteren Analysen zu erhalten, wurde ein Platindoppelsalz und ein Acetylderivat des salzsauren Aethenyl-Diamidodiphenylamins dargestellt.

Platindoppelsalz.



Beim Versetzen einer concentrirten Lösung des salzsauren Aethenyl-Diamidodiphenylamins in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure mit Platinchloridlösung fiel das Platindoppelsalz in schönen goldgelben Krystallen aus. Dieselben sind in viel heissem Wasser löslich und konnten daraus umkrystallisiert werden.

Die mit dem bei 130° getrockneten Platindoppelsalze vorgenommenen Analysen ergaben:

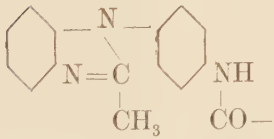
I. 0,2412 gr. Substanz = 0,0741 gr. Platin.

II. 0,1174 gr. Substanz = 0,1156 gr. Kohlensäure und 0,0285 gr. Wasser.

III. 0,1194 gr. Subst. bei 19° und 732,7 mm. Druck = 7,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{13}N_3.HCl_2PtCl_4$	I.	II.	III.
C = 26,70 %	26,84 %	—	—
H = 2,38 %	2,69 %	—	—
N = 6,67 %	—	6,99 %	—
Pt = 30,84 %	—	—	30,72 %.

Acetylderivat.



Aus dem salzsauren Aethenyl-Diamidodiphenylamin wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid

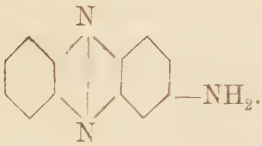
und wasserfreiem essigsaurem Natron ein Acetylprodukt dargestellt, dass aus verdünntem Alkohol in weissen Krystallen erhalten wurde. Schmelzpunkt 219°.

Bei 100° getrocknet und analysirt lieferten 0,1650 gr. Substanz 0,4398 gr. Kohlensäure und 0,0864 gr. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}N_3H_{15}O$	
C = 72,45 %	72,66 %
H = 5,66 %	5,81 %.

Wie aus den Analysen der vorher beschriebenen Körper, des salzsauren Aethenyl-Diamidodiphenylamins, seines Platindoppelsalzes und Acetylderivates hervorgeht, fand die Vermutung, dass das Diacetylorthodiamidodiphenylamin beim Verseifen unter Wasserabspaltung in ein Aethenylderivat übergehe, ihr volle Bestätigung.

Oxydation des salzsauren ortho-Diamidodiphenylamins zu meta-Amidophenazin.



Um das auf vorherwähnte Weise erhaltene Zinndoppelsalz des Diamidodiphenylamins in dessen salzsaures Salz überzuführen, wurde es in Wasser aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einiger Zeit fiel ein Teil des salzsauren Diamidokörpers als weisses Krystallmehl aus; der Rest wurde durch Abdampfen gewonnen, wobei sich der Körper allerdings dunkel färbte. Zur Oxydation wurde das so erhaltene salzsaure ortho-Diamido-diphenylamin in verdünntem Alkohol gelöst und mit Kreide versetzt, hierzu Weldonschlamm gegeben und das Gemisch ungefähr 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten und Abfiltriren des Weldonschlammes, welcher noch mit heissem Alkohol ausgewaschen wurde, war das Oxydationsprodukt im Filtrate mit gelbbrauner Farbe gelöst. Da dasselbe durch Krystallisation nicht rein erhalten werden konnte, wurde die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde er in kleinen Portionen zwischen Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, wobei der Körper sich am oberen Uhrglase in

bis 1 cm. langen roten Nadeln ansetzte, die mit Aether ausgewaschen einen Schmelzpunkt von 265° zeigten. In conc. Salzsäure löste sich der Körper mit schöner grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch violett in rot überging. Aus der salzsauren Lösung konnte die Base mit Ammoniak als braune, grün schillernde Blättchen ausgefällt werden.

Eine mit der Base vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für 0,0896 gr. Substanz bei 21° und 734,6 mm. Druck 17,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3$:	Gefunden:
$N = 21{,}53\ \%$.	$N = 21{,}57\ \%$.

Der Körper erwies sich vollständig als identisch mit dem meta-Amidophenazin, welches Fischer und Hepp [1]) durch trockene Destillation von Diamidophenazin mit Zinkstaub und später C. Simon [2]) aus dem von Schöpf [3]) und auch von Schündelen erhaltenen Dinitrooxydiphenylamin durch Reduktion und nachherige Oxydation mit Weldonschlamm in alkalischer Lösung dargestellt hatten. Hierbei wurde keine intermediäre Indaminbildung bemerkt, sondern die Flüssigkeit färbte sich sofort gelbbraun, eine Thatsache, die auch schon Otto Ernst [4]) bei seinen Versuchen, aus Diamidodiphenylamin ein Azin darzustellen, bemerkt hatte.

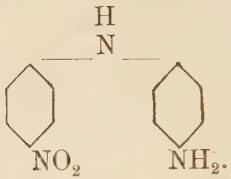
Das meta-Amidophenazin ist ein Farbstoff aus der Klasse der Eurhodine nach Witt [5]).

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII. 357.
2) Inaug.-Diss. Basel 1894.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII. 900.
4) Inaug.-Diss. Basel 1889.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX. 441.

Nachdem nun durch Bildung eines Azimids aus dem partiellen Reduktionsprodukte des Dinitrodiphenylamins nachgewiesen war, dass die eine Nitrogruppe in Orthostellung zur Imidgruppe steht, lieferte die Bildung des meta-Amidophenazins den Beweis, dass die zweite Nitrogruppe im anderen Kerne in Parastellung zur Imidgruppe stehen muss.

Partielle Reduktion von para-Dinitrodiphenylamin zu Nitroamidodiphenylamin.



Zur partiellen Reduktion wurde sowohl die Methode mittels Schwefelammonium als auch die durch eine berechnete Menge Zinnchlorür angewandt. Die letztere Methode erwies sich in diesem Falle als die empfehlenswertere.

20 gr. Dinitrodiphenylamin und 50 gr. Zinnchlorür wurden in Alkohol gelöst und in diese Lösung Salzsäuregas bis zum starken Vorwalten desselben eingeleitet. Nach einiger Zeit schieden sich lange gelbe Krystallnadeln ab, die aus dem salzsauren Salze des partiellen Reduktionsproduktes bestanden. Dieselben wurden abgesaugt, in Wasser gelöst und aus dieser Lösung mittels Ammoniak die freie Base ausgefällt. Dieselbe ist sowohl in heissem Wasser als auch in Alkohol und Essigäther löslich. Aus ersterem Lösungsmittel krystallisiert sie in rotgelben, goldschimmernden Blättchen, aus letzteren beiden in dunkelroten Oktaedern, die einen Schmelzpunkt von 203° zeigen. Die Analyse bestätigte obenstehende Formel.

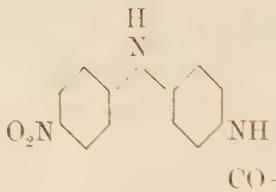
I. 0,2786 gr. Substanz lieferten 0,3686 gr. Kohlensäure und 0,1274 gr. Wasser.

II. 0,2212 gr. Substanz lieferten bei 20° und 740,7 mm. Druck 35,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{11}N_3O_2$	I.	II.
C = 62,88 %	62,51 %	—
H = 4,80 %	5,07 %	—
N = 18,34 %	—	18,35 %.

Die Salze, sowohl das schwefelsaure als auch das salzsaure krystallisieren aus den verdünnten Säuren in langen seidenglänzenden Nadeln.

p-Nitroamidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid.



Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid färbt sich das para-Nitroamidodiphenylamin gelb. Giesst man die sich hierbei bildende gelbe Masse in Wasser und kocht zur Verseifung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eine Zeit lang, so scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Flocken des Acetylderivates ab, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in gelben Kryställchen rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 172°.

Bei der Analyse lieferten:

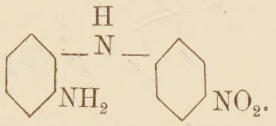
I. 0,1506 gr. Substanz 0,3412 gr. Kohlensäure und 0,0693 gr. Wasser.

II. 0,2016 gr. Substanz bei 20° und 740,4 mm. Druck 27,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{13}N_3O_3$	I.	II.
C = 61,99 %	61,78 %	—
H = 4,80 %	5,11 %	—
N = 15,50 %	—	15,60 %.

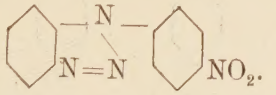
Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff entsteht aus dem ortho-Dinitrodiphenylamin, welches in alkoholischem Ammoniak suspendirt ist, Nitroamidodiphenylamin:



2) Essigsäureanhydrid liefert mit Nitroamidodiphenylamin ein Acetylderivat.

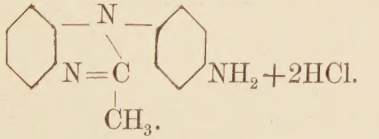
3) Salpetrige Säure wandelt das Nitroamidodiphenylamin in Nitroazimidodiphenylamin um:



4) Mit Zinn und Salzsäure wird das Nitroazimidodiphenylamin zu Amidoazimidodiphenylamin reduziert.

5) Essigsäureanhydrid bildet mit Amidoazimidodiphenylamin ein Acetylderivat.

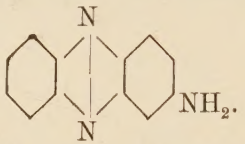
6) Beim Verseifen des Diacetylorthodiamidodiphenylamins mit Salzsäure resultiert salzsaures Athenyl-Diamidodiphenylamin:



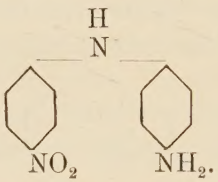
7) Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung ein Platindoppelsalz.

8) Essigsäureanhydrid und wasserfreies essigsaures Natron liefern mit dem salzsauren Aethenyldiamidodiphenylamin ein Acetylderivat.

9) Durch Oxydation des ortho-Diamidodiphenylamins mit Weldonschlamm entsteht ein Amidophenazin:



10) Mit einer berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure wird para-Dinitrodiphenylamin in para-Nitroamidodiphenylamin übergeführt.



11) Das salzsaure und auch das schwefelsaure Salz des Nitroamidodiphenylamins krystallisieren aus den verdünnten Säuren in langen gelben Nadeln.

12 Essigsäureanhydrid gibt ein Acetylamidonitrodiphenylamin.